Einwirkung von Thionylchlorid

auf

Phenol- und Naphtoläther

sowie auf

Ketone und Aldehyde.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Franz Loth

aus Köslin.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Freunde

Dr. Otto Eberhard.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0061

Von dem Jahre 1859 an, in welchem Carius als erster das Verhalten des Thionylchlorides organischen Verbindungen speciell primären Alkoholen gegenüber genauer untersuchte, bis zu dem Jahre 1887, in welchem Colby und Loughlin die erste Thionylverbindung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, das Thionylbenzol direct darstellten, finden sich nur hie und da in der chemischen Litteratur Arbeiten, die das Studium des Thionylchlorides organischen Verbindungen gegenüber zum Gegenstande hatten, Arbeiten, die entweder gar keine Erfolge aufzuweisen oder doch nichts zur Charakteristik des Thionylchlorides beigetragen haben.

Kurze Zeit nach den Versuchen von Colby und Loughlin gelang es A. Michaelis[1]) den Thionylrest: SO < als solchen an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in das Phenylhydrazin und das Äthylphenylhydrazin einzuführen und Verbindungen von der Formel:

$$C_6H_5 \cdot HN = NSO$$

zu erhalten. Dieser Entdeckung folgte dann eine ganze Reihe der interessantesten Arbeiten dieses Forschers und seiner Schüler hauptsächlich auf den Gebieten der Hydrazine und Amine.

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 22, 2228.

Es waren dies die Arbeiten von Michaelis und Ruhl[1]) über Schwefelverbindungen der primären und secundären Hydrazine von Michaelis und Godchaux[2]) über die Einwirkung des Thionylchlorides auf secundäre und tertiäre aromatische Amine, von Michaelis und Herz[3]) auf Anilin und dessen Homologen, von Hümme[4]) auf substituirte Aniline, von Storbeck[5]) auf Amine der aliphatischen Reihe, von Junghans[6]) auf Xylidin, Cumidin, Mesidin, Phenetidin, von Buntrock[7]) auf die Naphtylamine, deren Substitutionsprodukte und die Phenylendiamine.

Siebert[8]) prüfte in jüngster Zeit die Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorides in Verbindung mit substituirten Toluidinen und Säureamiden, erhielt aber aus letzteren keine Thionylverbindungen, sondern glatt die Nitrile.

Schoenenberg[9]) studirte die Condensationsprodukte von Thionylaminen mit primären, secundären, tertiären Aminen, Schumacher[10]) das Verhalten des Thionylchlorides Nitromesidinen, verschiedenen Azoverbindungen, Aminen des Diphenyls und des Stilbens gegenüber.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis unterzog ich mich der Aufgabe, die Einwirkung des Thionylchlorides auf die Aether des Phenols und der beiden Naphtole, sowie auf Ketone und Aldehyde zu untersuchen.

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1891.
[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 23, 553.
[3]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 23, 3480; 24, 745.
[4]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 24, 754.
[5]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 24, 756.
[6]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[7]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[8]) Annal. d. Chem. 274, 230, 247, 312.
[9]) Annal. d. Chem. 274, 205.
[10]) Annal. d. Chem. 274, 241, 264.

Über die Einwirkung von $SOCl_2$ auf Ketone und Aldehyde liegen bis jetzt keine Untersuchungen vor.

Auf Phenol liess schon Carius,[1]) im Anschluss an seine Untersuchungen über das Verhalten von $SOCl_2$ gegen primäre Alkohole, Thionychlorid einwirken. Er erhielt hierbei neben einer gelben, stark rauchenden, öligen Flüssigkeit eine schwarze, pechähnliche Masse. Tassinari[2]) wiederholte später diesen Versuch und konnte aus seinen Reaktionsprodukten das Dioxyphenylsulfid isoliren.

Michaelis und Haegele[3]) prüften die Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorides Derivaten des Phenols gegenüber. Bei der Einwirkung auf Amidophenole wurde kein Thionylkörper erhalten, sondern nur — und zwar bei derjenigen auf o-Amidophenol — ein schwefelhaltiges, schwarzbraunes Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, in Anilin mit rother Farbe löste.

Dieses Resultat ist wohl darauf zurückzuführen, dass in den Amidophenolen gewissermassen eine innere Salzbildung durch gegenseitige Bindung der Amid- und Hydroxylgruppe statt hat, wodurch natürlich auch eine geringere Reaktionsfähigkeit der Amidgruppe bedingt ist. Dagegen wurden von den Äthern der Amidophenole, bei denen diese Verhältnisse ausgeschlossen sind, wie von dem o-Anisidin: das Thionyl-o-Anisidin erhalten, dessen Homologes Michaelis und Junghans[4]) vom p-Amidophenetol darstellten.

Die Resultate meiner Untersuchungen gebe ich im Nachfolgenden wieder.

---

[1]) Annal. d. Chem. 111, 93.
[2]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 490.
[3]) Annal. d. Chem. 274, 243.
[4]) Annal. d. Chem. 274, 246.

A. Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenoläther.

Die Einwirkung des Thionylchlorides auf Phenoläther ergab nicht wie bei deren Amidoderivaten Thionylverbindungen, sondern Thioverbindungen. Solche hat auch Godchaux[1]) neben Sulfosäuren erhalten bei der Einwirkung dieser Verbindung auf tertiäre Amine. Godchaux führt diesen Verlauf der Reaktion zurück auf eine Spaltung des Thionylchlorides in Chlorschwefel und Sulfurylchlorid nach folgender Gleichung:

$$2SOCl_2 = SCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Erstere Verbindung hat Anlass zu der Bildung der Thioverbindungen, letztere zu der der Sulfosäuren gegeben.

Eine ähnliche Gleichung ist schon von Prinz[2]) gelegentlich seines Studiums über die Einwirkung des Thionylchlorides auf Schwefel, Phosphorpentasulfid, Antimonsulfid aufgestellt worden. Dieser schliesst aus seinen Versuchen, dass sich das Thionylchlorid in vielen Reaktionen wie ein Gemisch von SCl_4 und SO_2 verhalte und nach der Gleichung zerfalle:

$$2SOCl_2 = SO_2 + SCl_4.$$

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 23, 553.

[2]) Annal. d. Chem. 223, 355.

Mit dieser Anschauung stimmt auch der Verlauf der Reaktionen überein, die ich bei den Phenoläthern beobachtet habe. Ich habe hier als Reaktionsprodukt nur Thioverbindungen erhalten, nicht aber auch die gleichzeitige Bildung von Sulfosäuren feststellen können.

I. Thionylchlorid und Anisol.

Thionylchlorid und Anisol wirkten selbst beim Kochen am Rückflusskühler nicht auf einander ein; Reaktion erfolgte erst auf Zusatz von Aluminiumchlorid.

Es wurde zweierlei Aluminiumchlorid angewandt: selbstbereitetes, durch Überleiten von Salzsäure über erhitztes Aluminium gewonnenes und das unter dem Namen „französisches Aluminiumchlorid" in den Handel kommende, welches durch Überleiten von Chlor über erhitztes Aluminium gewonnen wird. Ersteres gab, wenn man es auf das unverdünnte Gemisch von Anisol und $SOCl_2$ einwirken liess, Veranlassung zur Bildung zäher, schmieriger Massen, die in keiner Weise weiter verarbeitet werden konnten. Es liess sich erfolgreich nur anwenden, wenn das Gemisch von Anisol und $SOCl_2$ mit wasserfreiem Äther verdünnt wurde, während das französische Aluminiumchlorid zu dem unverdünnten Gemische selbst in grösseren Quantitäten gegeben werden konnte, ohne dass die Bildung der Thioverbindung vereitelt wurde. Dieses wurde deshalb ausschliesslich benutzt, um die Thioverbindungen der Phenoläther nach dem im folgenden gegebenen Verfahren darzustellen.

Thioanisol.

$$S\begin{cases} C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ C_6H_4 \cdot OCH_3. \end{cases}$$

25 gr Anisol wurden mit 20 gr $SOCl_2$ in einem Kolben mit Rückflusskühler vermischt und nach und nach in bohnengrossen Stücken ca. 10 gr Aluminiumchlorid hinzugegeben. Nach jeder Portion des letzteren trat unter Entweichen von Salzäure und schwefliger Säure heftige Reaction ein, welche durch Einstellen des Gefässes in Eiswasser gemildert wurde. Die anfangs gelbliche Farbe des Gemisches ging während der Reaktion in Roth, Grün, schliesslich in Violett über. Allmählich nahm die Zähigkeit des Gemisches zu. Als auf erneuten Zusatz von Aluminiumchlorid keine Reaktion mehr eintrat, wurde es mit etwas wasserfreiem Äther verdünnt und im Wasserbade eine halbe Stunde hindurch erwärmt. Hierbei entwichen noch reichliche Mengen von Salzsäure und schwefliger Säure. Nach dem Erkalten in kaltes Wasser gegossen, schied der Kolbeninhalt ein gelbes Öl aus, das theils in Äther gelöst auf der Oberfläche des Wassers schwamm, theils auf dem Boden sich absetzte. Dasselbe wurde abgehoben und wiederholt im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Die klare, röthliche, ätherische Lösung des Öles wurde dann auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Äthers erwärmt und das hinterbleibende dickflüssige Öl in Eismischung durch Reiben zum Erstarren gebracht.[1]) Es stellte dann eine wachsweiche, krystallinische Masse dar, die

[1]) Dies konnte auch bei gewöhnlicher Temperatur nach 48stündigem Stehenlassen erreicht werden.

behufs Reinigung in heissem Benzin gelöst wurde. Aus diesem Lösungsmittel schieden sich beim Erkalten weisse, undurchsichtige Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel den Schm.-P. 46° zeigten.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

S-Bestimmungen:

I. 0,2160 gr Substanz lieferten 0,2076 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0285 gr S oder 13,19 % S.

II. 0,12165 gr Substanz lieferten 0,11735 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,01611 gr S oder 13,24 % S.

C-H-Bestimmungen:

0,1419 gr Substanz lieferten 0,3557 gr CO_2 entsprechend 0,970 gr C = 68,35 % C und 0,0697 gr H_2O entsprechend 0,0077 gr H = 5,42 % H.

Berechnet:	Gefunden:
S 13,00 %	I 13,19 %.
	II 13,24 %.
C 68,29 %	68,35 %.
H 5,69 %	5,42 %.

Diese Resultate stimmten auf die Formel des Thioanisols:

$$S\begin{matrix}/C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \backslash C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3.\end{matrix}$$

Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst, wenn es noch nicht vollständig rein ist, schon bei Bluttemperatur z. B. beim Berühren eines Krystalles mit dem Finger.

Um nun festzustellen, ob die Bildung des Thioanisols in der That auf dem Zerfall des Thionylchlorides in schweflige Säure und Chlorschwefel beruhe, liess ich S_2Cl_2 auf Anisol einwirken.

Es wurde zu 1 Mol. Anisol unter guter Kühlung mit Eiswasser portionsweise 1 Mol. S_2Cl_2 gegeben; die Reaktion verlief sehr stürmisch. Das Reaktionsprodukt wurde wie beim Anisol weiter behandelt, also in Wasser gegossen und mit Wasser gewaschen. Es resultirte auch hier ein gelbes Öl, aus welchem sich nach längerem Stehen das Thioanisol abschied.

Ebenso verhielt sich SCl_2. Aus dem bei dieser Synthese erhaltenen Öl schied sich die Verbindung in prachtvollen Krystalldrusen ab, die aus grossen, glänzenden Blättchen bestanden.

Thionylchlorid und Quecksilberdianisyl.

Da aus Thionylchlorid und Anisol die Thionylverbindung des letzteren nicht erhalten worden war, lag der Gedanke nahe, dieselbe durch directe Einwirkung von Thionylchlorid auf Quecksilberdianisyl dazustellen.

Das letztere wurde aus dem p-Bromanisol nach der von Michaelis und Rabbinerson B. 23, 2343 b angegebenen Methode dargestellt.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, noch besonders hervorzuheben, dass nur dann auf eine gute Ausbeute zu rechnen ist, wenn die zur Verwendung gelangenden Materialien vollständig trocken sind.

Um dies beim Quecksilberamalgam zu erreichen, wurde der Kolben, in welchem die Synthese angesetzt werden sollte, im Sandbade vorgewärmt und getrocknet, in denselben das heisse, flüssige Amalgam hineingegossen und der Kolben schliesslich mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, um dann zu erkalten.

Von dem auf diese Weise in glänzenden, nadelförmigen Krystallen erhaltenen Quecksilberdianisyl wurden 4 gr in ca. 50 gr heissen Benzols gelöst und

zu dieser in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade warm erhaltenen Lösung 1,5 gr $SOCl_2$ hinzugegeben. Nach wenigen Minuten erstarrte der Kolbeninhalt unter Entweichen von schwefliger Säure zu einem aus weissen, undurchsichtigen Blättchen bestehenden Brei, der sofort abfiltrirt und nach dem Abwaschen mit Benzol im Trockenkasten getrocknet wurde.

Eine mit einigen Krystallen vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung ergab den Schmelzpunkt 239°. Hierin sowohl wie in den sonstigen physikalischen Eigenschaften stimmte dieser Körper mit dem von Michaelis[1]) durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Quecksilberanisyls mit eben solcher des Quecksilberchlorides erhaltenen Quecksilberanisylchlorid überein.

Aus dem von diesen Krystallen abfiltrirten Benzol schieden sich nach dem Einengen der Lösung Krystalle ab, die den Schmelzpunkt 46° zeigten, also identisch mit dem Thioanisol waren.

Die Reaktion wäre demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$2Hg(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 + 2SOCl_2 = HgCl_2 + S(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 + C_6H_4\begin{matrix}Cl\\OCH3\end{matrix} + Hg\begin{matrix}C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3\\Cl\end{matrix} + SO_2.$$

Es wurde also bei diesem Versuche in der Hauptsache Thioanisol neben Quecksilberanisylchlorid erhalten.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 23, 2344.

Sauerstoffverbindungen des Thioanisols.

Thionylanisol.

$$SO\begin{cases} C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3. \end{cases}$$

Wie im Vorhergehenden gezeigt ist, war es auch nicht möglich gewesen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf das Quecksilberdianisyl die Thionylverbindung zu erhalten.

Man stellt dieselbe am besten, analog der Oxydation der Sulfide der aliphatischen Reihe zu Sulfoxyden, durch Behandeln der Thioverbindung mit verdünnter Salpetersäure in folgender Weise dar:

Zu dem in einem Reagensglase befindlichen, zerriebenen Thioanisol setzt man tropfenweise unter Kühlung mit Eiswasser verdünnte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 hinzu. Nach einiger Zeit tritt dann unter schwacher Entwicklung braunrother Dämpfe Reaktion ein, die zu der Bildung eines dickflüssigen, gelben Öles führt. Mit Wasser geschüttelt erstarrt dasselbe zu einer festen Masse. Diese filtrirt man ab und reinigt sie durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol.

Die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Krystalle, die deutlich die Rhomboëderform erkennen lassen, schmelzen bei 96°. Dieselben sind in Äther Eisessig, Alkohol leicht löslich.

Die Analyse der lufttrocknen Verbindung gab auf die Formel

$$SO\begin{cases} C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{cases}$$

stimmende Werthe.

0,2538 gr Substanz gaben 0,2306 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0317 gr S.

Berechnet:	Gefunden:
12,10 % S.	12,09 %.

Anisolsulfon.

$$SO_2 \begin{matrix} C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3. \end{matrix}$$

Das Anisolsulfon wurde aus dem Thioanisol durch Oxydation mittelst übermangansauren Kalis erhalten.

Drei Moleküle Thioanisol wurden in Eisessig gelöst und zu dieser auf dem Wasserbade erhitzten und warm erhaltenen Flüssigkeit allmählich vier Moleküle übermangansauren Kalis ebenfalls in Eisessig gelöst, hinzugegeben. Von dem ausgeschiedenen Manganoxyd wurde die heisse Flüssigkeit abfiltrirt und mit kaltem Wasser versetzt, worauf sich das Sulfon in feinen Nädelchen abschied, die nach nochmaliger Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Äther ganz rein erhalten werden konnten.

Die Verbindung stellte in diesem Zustande glänzende, durchsichtige Nädelchen dar, die bei 120° schmolzen und sich in den meisten Lösungsmitteln lösten.

Eine Schwefelbestimmung ergab die für obige Formel verlangten Werthe.

0,1751 gr Substanz gaben 0,1443 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0198 gr S.

Berechnet:	Gefunden:
S 11,51 %	11,31 %.

Thionylchlorid und p-Bromanisol.

Um zu untersuchen, wie sich Thionylchlorid den Bromverbindungen des Anisols gegenüber verhalte, und ob es möglich sei, die Bromverbindungen des Thioanisols durch directe Einwirkung von $SOCl_2$ auf die Bromverbindungen herzustellen, wurden 11 gr p-Bromanisol mit 20 gr Schwefelkohlenstoff und 6 gr Thionylchlorid vermischt und im Wasserbade am Rückflusskühler unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen, etwa bohnengrosser Stücke, Aluminiumchlorids gekocht. Die Reaktion ging unter starker Gasentwicklung vor sich.

Es war auch hier eine Verdünnung und zwar mit CS_2 nothwendig, da das bei directer Einwirkung sowohl als auch bei Verdünnung mit wasserfreiem Äther erhaltene Reaktionsprodukt schmierig-zäh war und so in keiner Weise verarbeitet werden konnte.

Das Ende der Reaktion erkennt man auch hier an der tiefdunkelvioletten Farbe, die das anfangs helle Gemisch annimmt.

Der Kolbeninhalt wurde nach beendeter Reaktion in Wasser gegossen, das abgeschiedene, schön roth gefärbte Öl im Scheidetrichter wiederholt mit Wasser gewaschen, von diesem getrennt und nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs mit Alkohol ausgekocht. Aus letzterem schieden sich beim Erkalten derbe, rhomboëdrische Krystalle aus, die bei 65° schmolzen, aber keinen Schwefel enthielten und durch die Analyse als das p-Bromchloranisol erkannt wurden.

0,3482 gr der Verbindung gaben mit Kalk verbrannt 0,4490 gr Ag_2BrCl entsprechend 0,1793 gr BrCl.

Berechnet:	Gefunden:
51,09 % BrCl	51,15 %.

Es hatte also hier das Thionylchlorid, wie auch schon früher beobachtet ist, nur chlorirend gewirkt.

Nach diesem Ergebniss wurde von weiteren Untersuchungen über die Einwirkung des Thionylchlorides auf andere Bromverbindungen der Phenoläther Abstand genommen, die Bromverbindungen vielmehr nach der in Folgendem gegebenen Methode dargestellt.

Bromverbindungen des Thioanisols und seiner Oxyde.

Tetrabromthioanisol.

$$S\begin{cases} C_6H_2 \cdot Br_2 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_2 \cdot Br_2 \cdot O \cdot CH_3. \end{cases}$$

Man löst Thioanisol in Eisessig und giebt Brom in kleinen Mengen portionsweise hinzu. Das Gemisch erwärmt sich stark und das Brom wird ziemlich schnell aufgenommen. Sobald keine Entfärbung mehr eintritt, stellt man das Hinzugeben von Brom ein. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich dann die Bromverbindung in langen, zu Drusen vereinigten Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol den Schm.-P. 132 zeigen.

Eine Brombestimmung ergab auf obige Formel stimmende Zahlen:

0,2112 gr Substanz, mit Kalk verbrannt, lieferten 0,2855 gr AgBr entsprechend 0,1214 gr Br.

Berechnet:	Gefunden:
57,15 %	57,48 %.

Das Tetrabromthioanisol ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und krystallisirt besonders schön aus einem Gemisch beider.

Tetrabromthionylanisol.

Diese Verbindung konnte nicht direct aus dem Thionylanisol durch Bromiren gewonnen werden; es trat vielmehr durch die Einwirkung von Brom auf die Verbindung, die auch in Eisessig gelöst war, Zersetzung ein. Das Brom wurde unter Wärmeentwicklung aufgenommen und nach Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das nach wochenlangem Stehen erstarrte. Diese krystallinische Masse, aus Äther umkrystallisirt, stellte dem quadratischen System angehörige Blättchen dar, die aber viel niedriger schmolzen als die Muttersubstanz und daher ein gebromtes Thionylanisol nicht vermuthen liessen; es wurde somit von ihrer Untersuchung Abstand genommen. Dagegen wurde die Bromverbindung des Thionylanisols gewonnen durch Oxydation des Tetrabromthioanisols mittelst verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3. Mit dieser wurde das fein zerriebene, in einem Reagensglase befindliche Tetrabromthioanisol übergossen, das Gemisch sodann im Wasserbade allmählich auf 60° erwärmt und bei dieser Temperatur erhalten, bis keine Entwicklung von rothbraunen Dämpfen mehr wahrgenommen wurde. Das Reaktionsprodukt stellte wie bei der Oxydation des Thioanisols ein gelbes Öl dar, das nach und nach erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Bromverbindung in etwas gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen erhalten, die bei 155° zu einer gelblichen, klaren Flüssigkeit schmolzen. — Eine Brombestimmung bestätigte obige Formel:

0,2333 gr Substanz gaben 0,3036 gr AgBr entsprechend 0,1291 gr Br.

Berechnet:		Gefunden:
55,36 %	Br	55,33 %.

Monobromanisolsulfon.

$$SO_2\begin{cases}C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3. \\ \quad | \\ \quad Br\end{cases}$$

Anisolsulfon mit Brom auf dieselbe Weise wie die Thioverbindung behandelt, ergab nicht die Tetrabrom- sondern die Monobromverbindung.

Anisolsulfon wurde in Eisessig gelöst und so lange mit Brom behandelt, bis keine sichtliche Entfärbung mehr eintrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde dann zu der Lösung Wasser und wässrige, schweflige Säure gegeben, letztere, um das überschüssige Brom zu entfernen. Beim Schütteln schieden sich weisse Flocken ab, die abfiltrirt und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt wurden.

Das Monobromanisolsulfon krystallisirt in perlmutterglänzenden bei 170° schmelzenden Blättchen, die in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich sind.

Analyse: 0,1651 gr Substanz gaben 0,1212 gr AgBr entsprechend 0,0515 gr Br.

Berechnet:		Gefunden:
31,00 %	Br	31,19 %.

II. Thionylchlorid und Phenetol.

Auf das Phenetol wirkt Thionylchlorid ebenfalls nur unter Zusatz von Aluminiumchlorid ein.

Thiophenetol.

$$S\begin{cases}C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5.\end{cases}$$

25 Gramm Phenetol wurden mit 20 gr Thionylchlorid vermischt und in das Gemisch allmählich in kleinen Portionen zehn bis zwölf Gramm Aluminiumchlorid eingetragen.

Der Verlauf der Reaktion war hier ein weniger heftiger als beim Anisol. Sobald sich auf Zusatz von Aluminiumchlorid keine Gase mehr entwickelten wurde der Kolbeninhalt in kaltes Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter wiederholt mit Wasser gewaschen, von diesem getrennt und zur Krystallisation hingestellt. Letztere konnte durch Einstellen des Gefässes in eine Kältemischung beschleunigt werden. Die krystallinische Masse wurde dann, um sie von anhaftendem Phenetol zu befreien, auf Thonteller gestrichen und nach dem Trocknen aus Benzin umkrystallisirt. Da in dem von dem Thonteller aufgenommenen Phenetol noch ein Theil der Verbindung gelöst war, so wurde der Teller zerschlagen und mit Benzin ausgekocht.

Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Krystallen, die bei 55° schmolzen und dem quadratischen System angehörten, betrug ca. 10 gr; sie lösten sich in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Wassers ebenso leicht wie die analoge Verbindung des Anisols.

0,2591 gr Substanz gaben 0,6632 gr $CO_2 = 69{,}77\ \%$ C und 0,1438 gr $H_2O = 6{,}52\ \%$ H.

Berechnet:		Gefunden:
70,00 %	C	69,77 %.
6,58 %	H	6,52 %.

Sauerstoffverbindungen des Thiophenetols.

Thionylphenetol.

$$SO\begin{cases} C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5. \end{cases}$$

Das Thionylphenetol wurde ebenso wie die entsprechende Verbindung des Anisols erhalten durch

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 auf die Thioverbindung. Das Reaktionsprodukt war auch hier eine gelbe, ölige Masse, die durch Schütteln mit vielem Wasser fest und aus Alkohol umkrystallirt wurde.

Analyse: 0,1125 gr Substanz gaben 0,0920 gr $BaSO_4 = 0{,}0127$ gr S.

Berechnet:		Gefunden:
11,34 %	S	11,28 %.

Das Thionylphenetol krystallisirt in schönen, durchsichtigen, scharf ausgeprägten Rhomboëdern von etwas gelblicher Farbe, die in Alkohol, Äther, Essigsäure, Benzol leicht löslich sind und bei 116° schmelzen.

Phenetolsulfon.

$$SO_2\begin{cases}C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5\\ C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5.\end{cases}$$

Durch Behandeln der Thioverbindung mit conc. Salpetersäure war weder das Anisolsulfon noch das Phenetolsulfon zu erhalten. Die Reaktion war selbst bei starker Abkühlung eine sehr heftige und es resultirte beim Thioanisol ein in Nadeln krystallisirender nach Anis riechender Körper, wahrscheinlich Anissäure.

Es wurde also auch das Phenetolsulfon ebenso wie das Anisolsulfon durch Oxydation mittelst übermangansauren Kalis dargestellt.

1,450 gr Thiophenetol wurden in Essigsäure gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt. Der heissen Lösung wurde allmählich eine Lösung von 0,631 gr übermangansauren Kalis in Essigsäure unter beständigem Umschütteln beigemischt und nach einiger Zeit die von dem ausgeschiedenen Manganoxyd ab-

filtrirte Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Es schied sich das Sulfon in glänzenden, glimmerartigen Blättchen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie schmolzen bei 163°.

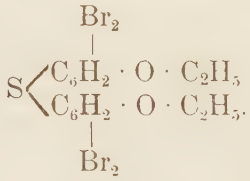
Analyse: 0,1301 gr Substanz gaben 0,0978 gr $BaSO_4 = 0{,}0135$ gr S.

Berechnet:		Gefunden:
10,45 %	S	10,37 %.

Bromverbindungen des Thiophenetols.

Auch hier konnte durch Behandeln der betreffenden in Eisessig gelösten Verbindungen mit Brom den Bromverbindungen des Anisols analoge Körper erhalten werden.

Tetrabromphenetolsulfid.



Diese Verbindung krystallisirt in Nadeln, die, rein und glatt bei 142° schmelzend, aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol gewonnen wurden. Das Tetrabromphenetolsulfid ist schwer in Alkohol, sehr leicht in Benzol löslich.

0,1385 gr Substanz gaben 0,1767 gr AgBr entsprechend 0,0752 gr Br.

Berechnet:		Gefunden:
54,23 %	Br	54,29 %.

Monobromphenetolsulfon.

Diese Verbindung krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in milchweissen Blättchen, die bei 185° schmelzen.

Brombestimmung: 0,2003 gr Substanz gaben 0,0951 gr AgBr.

Berechnet:		Gefunden:
20,07 %	Br	20,16 %.

B. Einwirkung von Thionylchlorid auf die Naphtoläther.

Die Naphtoläther wurden nach der Annal. d. Chemie B 152 von Schaeffer gegebenen Vorschrift dargestellt.

Auf die α-Naphtoläther wirkte Thionylchlorid, abweichend von dem Verhalten der Phenoläther ohne Zusatz von Aluminiumchlorid ein. Die Reaktion verlief sehr glatt und nach Beendigung derselben erstarrte der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse.

Auf die in absolutem Äther gelösten β-Naphtoläther wirkte $SOCl_2$, wahrscheinlich des Lösungsmittels und der dadurch bewirkten Verdünnung wegen, nicht ohne Aluminiumchlorid ein, jedoch war von letzterem nur eine geringe Menge nöthig, um sofort die Reaktion einzuleiten. Dieselbe verlief bei diesen Naphtoläthern in derselben glatten Weise wie bei der α-Verbindung.

Die Reaktionsprodukte waren auch hier in beiden Fällen Thioverbindungen.

I. Thionylchlorid und α-Naphtol-Methyläther.

$$S\begin{cases}C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3\\ C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3\end{cases}$$

Zu 15 gr obigen Äthers wurden tropfenweise 8 gr Thionylchlorid aus einem Tropfgläschen zugegeben. Nach dem zwanzigsten Tropfen etwa trat heftige Reaktion ein, die durch Kühlen mit kaltem Wasser gemildert wurde. Dieselbe verlief unter reichlicher Entwickelung von SO_2 so heftig, dass das Gemisch stark schäumte, weshalb zweckmässig ein geräumiger Kolben anzuwenden ist.

Der Kolbeninhalt, der unter Farbenwechsel eine steife, dicke Consistenz angenommen hatte, wurde zuerst, um überschüssiges $SOCl_2$ und nicht angegriffenen Naphtoläther zu entfernen, mit gewöhnlichem Äther geschüttelt und dann, um ihn von einer noch anhaftenden, schmierigen und verunreinigenden, dunkelbraunen Masse zu befreien, am Rückflusskühler mit Alkohol ausgekocht, wodurch er sich in ein weisses Krystallmehl verwandelte. Dieses wurde in Chloroform gelöst, aus welchem sich die Verbindung in wohlausgebildeten, bei 135° schmelzenden Rhomboëdern ausschied. Besonders gross und schön fielen letztere aus, wenn das schnelle Verdunsten des Lösungsmittels dadurch verhindert wurde, dass die Krystallisation in einem mit Watte verschlossenen Erlenmeyer'schen Kölbchen vorgenommen wurde.

Eine Schwefelbestimmung gab folgende Werthe:

0,2243 gr Substanz gaben 0,1563 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0215 gr S.

Berechnet:		Gefunden:
9,24 %	S	9,54 %.

Der α-Thionaphtolmethyläther löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol.

II. Thionylchlorid und α-Naphtoläthyläther.

Die Reaktion ist beim Äthyläther eine noch glattere als beim Methyläther.

17 gr α-Naphtoläthyläther wurden allmählich mit 5 gr Thionylchlorid gemischt. Die Einwirkung des letzteren bewirkte heftige SO_2-Entwickelung und starkes Schäumen des Gemisches. Am Schlusse der Reaktion war dasselbe zu einer festen Masse erstarrt, die beim Waschen mit Äther zu einem Krystallmehl zerfiel. Dieses wurde nach dem Abfiltriren des Äthers in Benzol gelöst, die Lösung aber bis zur eintretenden Trübung mit Petroläther versetzt und dann geschüttelt, wodurch aus derselben eine Menge zäher, dunkelbrauner Substanz sich entfernen liess. Das Resultat war nach dem Filtriren Abscheidung einer reichlichen Menge glänzender, durchsichtiger Krystalle, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 153° schmolzen. Eine Schwefelbestimmung gab auch hier auf die Verbindung

$$S\begin{cases} C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

stimmende Zahlen.

0,1682 gr Substanz, mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre — durch Erhitzen auf 180° — zerstört, ergaben

0,1036 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0142 gr S.

Berechnet:	Gefunden:
8,51 % S	8,44 % S.

Im Gegensatz zu der Methylverbindung ist diese Verbindungg sehr schwer in Chloroform löslich, ebenso in Alkohol, Äther, leicht dagegen in Benzol.

III. Thionylchlorid und β-Naphtol-Methyläther.

15 gr β-Naphtolmethyläther und 8 gr Thionylchlorid wurden in einer kleinen Menge wasserfreien Äthers gelöst und am Rückflusskühler im Wasserbade unter zeitweiliger Zugabe eines Stückchens Aluminiumchlorid erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich ein Krystallmehl aus, womit die Reaktion beendet war. Es wurde nun Wasser in den Kolben gegeben, geschüttelt und filtrirt. Die erst mit Alkohol und dann mit Äther gewaschenen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier getrocknet und dann aus Benzol umkrystallisirt.

Der β-Thionaphtoläther krystallisirt in durchsichtigen Blättchen von perlmutterartigem Aussehen, ist leicht in Benzol, schwer in Eisessig, Chloroform, Alkohol, Äther löslich.

Eine Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1953 gr Substanz gaben 0,1317 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0181 gr S.

Berechnet:		Gefunden:
9,24 %	S	9,26 %.

IV. Thionylchlorid und β-Naphtoläthyläther.

Zur Einleitung der Reaktion war hier ein ganz geringer Zusatz von Aluminiumchlorid nothwendig

17 gr des Naphtoläthers wurden in einem möglichst geringen Quantum absoluten Äthers gelöst und mit 6 gr Thionylchlorid versetzt; zu dem im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmten Gemisch ward ein bohnengrosses Stück Aluminiumchlorid gegeben. Es trat sofort Reaktion ein, die nach halbstündigem Kochen mit Ausscheidung einer grossen Menge eines grauen Krystallmehles beendet war.

Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser geschüttelt, letzteres sammt dem Äther von Krystallen abgegossen und diese zwischen Fliesspapier getrocknet. Die Verbindung wurde dann aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol umkrystallisirt und in glänzenden, klaren Krystallen erhalten.

Die Verbindung schmilzt bei 195° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Methylverbindung.

Analyse: 0,1299 gr Substanz gaben 0,08412 gr $BaSO_4$ = 0,01113 gr S.

Berechnet:		Gefunden:
8,51 %	S	8,56 %.

V. Einwirkung von Oxydationsmitteln und Brom auf die Thioverbindungen der Naphtoläther.

Während die Darstellung der Thionylverbindungen und Sulfone bei den Phenoläthern durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure resp. übermangansaurem Kali ganz glatt von Statten ging, war es bei den Naphtoläthern trotz wiederholter Versuche und Anwendung der verschiedensten Oxydationsmitteln nicht möglich, das eine oder das andere zu erreichen.

Zu den Versuchen der Darstellung von Sulfoxyden wurde die Thioverbindung des α-Naphtolmethyläthers gewählt. Das Verfahren war gleich dem bei den Phenoläthern: es wurde die fein zerriebene in einem Reagensglase befindliche Substanz mit eiskalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 übergossen. Schon nach dem ersten Tropfen trat sofort heftige Reaktion ein unter Entwicklung braunrother Dämpfe und die Substanz nahm eine dunkelbraune Färbung an. Das Reaktionsprodukt krystallirte aus Alkohol in Nadeln, die keinen Schwefel enthielten.

Ganz ohne Einwirkung blieb ein Kochen der fein zerriebenen Substanz mit einer wässrigen Chromsäure-, desgleichen mit wässriger, alkalischer übermangansaurer Kalilösung.

Um die Sulfone darzustellen, wurde Folgendes versucht:

Es wurden 0,94 gr α-Thionaphtoläther in heisser Essigsäure gelöst. Zur Lösung waren etwa 200 gr Essigsäure nöthig, da die Verbindung in derselben sehr schwer löslich ist. Zu der heissen Lösung wurde allmählich eine Lösung von 0,320 übermangansauren Kalis in Essigsäure gegeben, welche letztere sich bei jedesmaligem Zusatz sofort entfärbte. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dem Benzol schieden sich zu Drusen vereinigte Nadeln ab, deren Oberfläche mit kleinen, rothen Nädelchen (Schm.-P. 232) bedeckt war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol konnten beide Krystallarten getrennt und die erstere, welche den Schmelzpunkt 167° zeigte, analysirt werden.

S-Bestimmungen:

I. 0,1042 gr Substanz gaben 0,0732 gr $BaSO_4$ = 0,0101 gr S 9,69 % S.

II. 0,1025 gr Substanz gaben 0,0700 gr $BaSO_4$ = 0,0097 gr S 9,46 % S.

C-H-Bestimmungen:

I. 0,1487 gr Substanz gaben 0,3957 gr CO_2 = 72,56 % C und 0,0792 gr H_2O entsprechend 5,91 % H.

II. 0,1426 gr Substanz gaben 0,3763 gr CO_2 = 71,90 % C und 0,0736 gr H_2O = 5,68 % H.

III. 0,2090 gr Substanz gaben 0,2881 gr CO_2 entsprechend 72,01 % C und 0,0569 gr H_2O entsprechend 5,77 % H.

Schwefelbestimmungen sowohl wie Verbrennungen würden annähernd auf die Formeln

$$SO_2\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>O \text{ oder}$$

$$SO\begin{matrix}C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\end{matrix}$$

stimmen.

Berechnet:			Gefunden:		
für die erste Formel: %	für die zweite Formel: %		I %	II %	III %
9,64	9,58	S	9,69	9,46	
72,29	71,58	C	72,56	71,90	72,01
3,61	4,19	H	5,91	5,68	5,77

Die Verbindung war in Benzol, Alkohol leicht löslich, nicht löslich in Natronlauge. Letzterer Umstand schliesst die Möglichkeit der Zusammensetzung des Körpers nach der Formel

$$SO\begin{matrix}C_{10}H_6OH\\C_{10}H_6OH\end{matrix}$$

aus.

Wie es nicht möglich war, die Oxyde darzustellen, so war es auch nicht durch die bei den Phenoläthern angewandte Methode die Bromverbindungen zu gewinnen. In einem einzelnen Falle, bei der Einwirkung von Brom auf eine esssigsaure Lösung des α-Thionaphtoläthyläthers, wurde ein braunes, amorphes, zur weiteren Untersuchung nicht einladendes Pulver erhalten.

Aus diesen letzten Versuchen geht hervor, dass sich die Naphtoläther zwar sehr leicht mit Thionylchlorid zu schwefelhaltigen Körpern umsetzen, dass der Schwefel jedoch nicht so fest, wie in den entsprechenden Verbindungen der Phenoläther gebunden ist.

C. Einwirkung von Thionylchlorid auf Thionylbenzol.

Es schien nicht uninteressant zu sein, das Verhalten des Thionylchlorides gegen Thionylverbindungen zu studiren, da die Annahme berechtigt war, dass sich so Körper bilden würden von der Zusammensetzung RSOCl und dass der Process wie in folgender Gleichung verlaufen würde:

$$(C_6H_5)_2SO + SOCl_2 = 2C_6H_5SOCl.$$

Zum Studium der Einwirkung wurde als Thionylverbindung das Thionylbenzol gewählt und dieses nach den Angaben von Colby und Loughlin[1]) in der Weise dargestellt, dass 50 gr Benzol mit 16 gr Thionylchlorid vermischt, in kaltes Wasser gestellt und portionsweise mit 30 gr Chloraluminium versetzt wurden. Die Reaktion verlief in der von

[1]) Deutsch. Chem. Ges. Ber. 20, 195.

den Entdeckern angegebenen Weise. Es wurde jedoch auch hier beobachtet, dass die Reinheit des Reaktionsproduktes und die Ausbeute an demselben von der Art des Aluminiumchlorides abhängig ist. Bei Anwendung des durch Überleiten von HCl über erhitztes Aluminium gewonnenen Aluminiumchlorides wurden Krystalle erhalten, die nur mit einer geringen Menge schmieriger Masse verunreinigt und schon nach der ersten Krystallisation vollständig rein und weiss wareu; die mit dem käuflichen Aluminiumchlorid gewonnenen dagegen erwiesen sich mit reichlichen Mengen eines rothen, amorphen Pulvers verunreinigt. Von diesem wurden sie dadurch befreit, dass die aus dem Öl nach Verjagen des Benzols erhaltene, wachsartige durch dieses Pulver tief dunkelroth gefärbte Masse mit Alkohol ausgekocht wurde. In diesen ging nur die Thionylverbindung über, während die Verunreinigung zurückblieb. Die aus dem Alkohol erhaltenen Krystalle waren gelblich gefärbt und konnten nur annähernd weiss aus einem Gemisch von drei Theilen Ligroïn und einem Theil Äther erhalten werden.

Bei den ersten Versuchen wurden in einem schwer schmelzbaren Glasrohre, das in einem hohen Cylinder von einer Eismischung umgeben war, gleiche Moleküle Thionylbenzol und Thionylchlorid zusammengebracht. Die Reaktion, trotz der starken Abkühlung sehr heftig, verlief unter Entweichen reichlicher Mengen HCl und SO_2. Nach Beendigung derselben resultirte ein gelbes Öl. Die Röhre wurde jetzt zugeschmolzen und einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Bei ihrer Eröffnung entwich noch reichlich Gas und aus dem Öl hatten sich kleine Mengen einer Substanz abgeschieden, die in farblosen, perlmutterglänzenden und sternartig

gruppirten Nadeln krystallisirt war. Sie wurde mit sehr wenig Alkohol gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Diese Verbindung ergab sich als das von Krafft[1]) durch Einwirkung von Chlor auf Phenylsulfid erhaltene Dichlorthiobenzol, mit dem es dem Schmelzpunkte und den Eigenschaften nach übereinstimmt. Das von diesen Krystallen abgegossene Öl fing bei etwa 300° an zu sieden, war jedoch in zu geringer Menge erhalten worden, um es weiter untersuchen zu können.

Besser war die Ausbeute an letzterem, wenn folgender Weg eingeschlagen wurde. Die berechnete Menge Thionylbenzol, es wurden auch hier gleiche Moleküle angewandt, wurde in einer etwa fünffachen Menge Benzol gelöst, mit der berechneten Menge Thionylchlorid vermischt und am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Bei ca. 40° trat Reaktion unter Entwicklung grosser Mengen HCl und SO_2 ein. Sobald die Reaktion beendet war, wurde der Kolbeninhalt wiederholt mit Wasser geschüttelt, die Benzollösung im Scheidetrichter von dem Waschwasser getrennt, das Benzol im Wasserbade abdestillirt und das dann zurückbleibende Öl der fraktionirten Destillation unterworfen. Es gingen zunächst noch Spuren von Benzol über, dann stieg das Thermometer schnell auf 300° und von da ohne grössere Unterbrechung auf 460°. Es war also nicht möglich, irgend eine Fraktion vom constanten Siedepunkt aufzufangen. Das in diesem Temperaturintervall von 160° erhaltene Destillationsprodukt stellte ein farbloses, angenehm aromatisch riechendes, schweres Öl dar, das sich bei der Prüfung als chlor- und schwefelhaltig erwies.

---

[1]) B. B. 7, 1165.

Der weitbegrenzte Siedepunkt liess vermuthen, dass das Öl mit einem hochsiedenden Körper verunreinigt sein müsse und die Analyse ergab, dass ein nicht ganz reines Monochlorthiobenzol vorlag.

Cl-Bestimmung:

0,1653 gr Substanz gaben 0,0885 gr AgCl entsprechend 0,0216 gr Cl = 13,05 % Cl.

S-Bestimmung:

0,1664 gr der Substanz mit Kalk, dessen Gehalt an H_2SO_4 vorher festgestellt war, verbrannt — es war eine Zerstörung durch Brom oder Salpetersäure nicht möglich — gab 0,1167 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,02187 gr S = 13,15 % S.

Eine mit 0,3045 gr ausgeführte Verbrennung ergab folgende Resultate:

0,7610 gr CO_2 = 68,16 % C. 0,1327 gr H_2O = 4,84 % H;

eine mit 0,2557 gr ausgeführte Verbrennung:

0,6458 gr CO_2 = 68,33 % C, 0,1114 gr H_2O = 4,77 % H.

Berechnet:		Gefunden:	
		I	II
15,90 %	Cl	13,05 %.	
14,50 %	S	13,15 %.	
65,40 %	C	68,16 %	68,33 %.
4,09 %	H	4,84 %	4,77 %.

Die Reaktion wäre demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$(C_6H_5)_2SO + SOCl_2 = C_6H_4Cl - S - C_6H_5 + SO_2 + HCl.$$

Das Monochlorthiobenzol ist zuerst von Godchaux[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Thionylbenzol dargestellt worden. Es schien mir nicht uninteressant, diesen Versuch zu wiederholen.

[1]) Dissertat. Rostock 1891.

Ich kam hierbei zu dem überrachenden Resultate, dass das erhaltene Öl denselben Siedepunkt zeigte, wie das von mir durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Thionylbenzol dargestellte, während Godchaux für sein Öl den Siedepunkt 310° angiebt.

Bromchlorthiobenzol.

Bei dem Versuche, das Monochlorthiobenzol zwecks einer Schwefelbestimmung mit Brom zu zerstören, zeigte es sich, dass das Brom mit dem Monochlorthiobenzol eine in Blättchen krystallisirende Verbindung lieferte. Diese Beobachtung rief den Gedanken wach, aus dem verunreinigten Öl durch Einwirkung von Brom eine reine Verbindung zu erhalten, durch deren Analyse die Zusammensetzung der Muttersubstanz bestätigt werden könnte.

Da die Anwendung des Eisessigs als Überträger bei der Darstellung der Bromverbindungen der Thiophenoläther, die in anderen Lösungsmitteln nicht zu erhalten waren, so schöne Resultate gegeben hatte, so wurde auch hier der Eisessig als Lösungsmittel benutzt. Es wurde verfahren, wie bei der Darstellung der Bromthiophenoläther angegeben. Die Lösung erwärmte sich stark und erstarrte nach kurzer Zeit beim Schütteln zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde durch Filtriren vom Eisessig getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die aus letzterem Lösungsmittel erhaltenen Krystalle schmolzen bei 110° und erwiesen sich nach der Analyse als das Bromchlorthiobenzol:

$$C_6H_4 \cdot Cl - S - Br \cdot C_6H_4.$$

0,2138 gr Substanz gaben 0,3769 gr CO_2 = 48,003 % C. und 0,0413 gr H_2O = 2,14 % H.

0,3015 gr Substanz gaben 0,3364 gr $Ag_2Cl \cdot Br$ = 37,02 % Br Cl.

Berechnet:		Gefunden:
48,16 %	C	48,00 %.
2,06 %	H	2,14 %.
38,45 %	BrCl	37,02 %.

Das Bromchlorthiobenzol krystallisirt in glänzenden, sternartig gruppirten Schüppchen, die in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Eisessig schwer löslich sind.

Diese Verbindung konnte auch auf dieselbe Weise aus dem Monochlorthiobenzol von Godchaux erhalten werden.

Dichlorthiobenzol.

Wurde in die mit Eiswasser gekühlte Lösung des Monochlorthiobenzols in Eisessig Chlor geleitet, bis das Gemisch anfing, eine grüne Farbe anzunehmen, so schieden sich auf Zusatz von wenig Wasser aus der Lösung reichliche Mengen glänzender, nadelförmiger Krystalle ab, die bei 88° schmolzen und mit dem von Krafft[1]) dargestellten Dichlorthiobenzol identisch waren.

Wurde das Einleiten von Chlor längere Zeit fortgesetzt, so wurden Krystalle erhalten, die von 107—110° schmolzen, die aber nach der Analyse keine einheitliche Verbindung, sondern nur ein Gemisch mehrerer Chlorprodukte sein konnten.

0,1089 gr Substanz gaben 0,1778 gr AgCl, was einem Gehalte von 0,0440 gr Cl oder 40,40 % Cl entsprechen würde.

Ein Tetrachlorthiobenzol würde jedoch 43,52 % Cl und ein Trichlorthiobenzol 36,67 % Cl verlangen.

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 7, 1165.

D. Einwirkung von Thionylchlorid auf Aldehyde und Ketone.

Die Eigenthümlichkeit des Thionylchlorides, mit Säuren Chloride zu bilden, scheint sich auch auf die Aldehyde zu erstrecken, wenigstens wurde bei der Einwirkung auf das Benzaldehyd ein solches erhalten. Unmöglich dagegen war es trotz der mannigfachsten Versuche, sei es beim Benzaldehyd sei es bei dem Aceton und Acetophenon, Schwefelverbindungen zu gewinnen.

I. Thionylchlorid und Benzaldehyd.

Zwanzig Gramm $SOCl_2$ und 20 gr Benzaldehyd, gleiche Moleküle, wurden unter guter Kühlung allmählich in einem Kolben zusammengegeben. Es trat heftige Reaktion unter Entweichen salzsaurer und schwefligsaurer Gase ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt erst mit Wasser und darauf mit Äther geschüttelt. Der abgehobene Ätherauszug wurde dann zur Entfernung des nicht zersetzten Benzaldehydes mit saurem-schwefligsaurem Natrium geschüttelt und die Doppelverbindung durch Filtration von der ätherischen Schicht getrennt. Dann ward zuerst der Äther aus dem Wasserbade abdestillirt und die zurückbleibende Flüssigkeit, die intensiv nach Benzalchlorid roch, der fraktionirten Destillation unterworfen. Sie ging fast vollständig bei dem Siedepunkt des Benzalchlorides über.

Die Reaktion wäre demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5 \cdot COH + SOCl_2 = C_6H_5 \cdot CH \cdot Cl_2 + SO_2.$$

Um zu untersuchen, ob vielleicht durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzaldehyd eine Schwefelverbindung zu erhalten sei oder ob auch dieser nur chlorirend wirke, wurden gleiche Moleküle von beiden zusammengebracht. Es trat keine Reaktion ein, wohl aber auf Zusatz von Aluminiumchlorid. Mit dem letzteren wurde so lange fortgefahren, als noch Reaktion wahrnehmbar war. Das Produkt derselben war eine zähe, dunkle Masse, die nach Behandeln mit Wasserdampf und nach dem Abtreiben des Benzaldehydes sich in eine pechartige aus keinem Lösungsmittel krystallinisch zu erhaltende Masse verwandelte.

Es wurde darauf folgender Versuch angestellt:

Gleiche Moleküle wurden in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase eingeschlossen und einige Stunden auf 150° erhitzt. Während dieser Zeit hatten sich compakte Massen Schwefel abgeschieden, daneben sich eine klare Flüssigkeit gebildet. Beim Öffnen des Rohres entwichen grosse Mengen Salzsäure. Der flüssige Inhalt wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Es ging bei dem Siedepunkte des Benzoylchlorides eine helle, diesem ähnlich riechende Flüssigkeit über. Durch Zusatz von Ammoniak zu dem Chlorid wurde ein Blättchen krystallisirender und bei 128° schmelzender, also mit dem Benzamid identischer Körper erhalten.

Die Reaktion wäre also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5 \cdot COH + S_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot COCl + S_2 + HCl.$$

II. Thionylchlorid und Aceton.

Thionylchlorid und Aceton wurden in den verschiedensten Verhältnissen zusammengegeben. Sie

wirkten stets heftig auf einander ein, wobei HCl und SO_2 entwichen. Das Gemisch nahm eine dickere Consistenz an und wurde nach beendeter Reaktion in Wasser gegossen, wodurch letzteres eine fluorescirende einer Chlorophyllösung ähnliche Färbung annahm. Auf der Oberfläche des Wassers schied sich ein dunkles, nach Pfeffermünze richendes Öl ab, das der fraktionirten Destillation unterworfen wurde.

Es ging Mesityloxyd über und zurück blieb eine dunkelgefärbte, pechartige, schwefelhaltige Masse.

Dieselben Producte wurden auch durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Aceton erhalten.

Die Bildung von Mesytyloxyd ist wohl auf die condensirende Wirkung der sich bei diesem Process entwickelnden Salzsäure zurückzuführen. Um diese gleich in statu nascendi unwirksam zu machen, wurde zu dem Aceton Bariumcarbonat gegeben und dieses während der Reaktion durch Schütteln suspendirt erhalten. Nach beendeter Reaktion wurde mit wasserfreiem Äther verdünnt, filtrirt und Äther nebst Aceton verdampft. Es hinterblieb ein intensiv unangenehm riechendes Öl, das sich bei einem Versuche, es zu destilliren, unter Entwicklung schwefliger Säure zersetzte.

Thionylchlorid und Acetoxim.

Das Acetoxim wurde nach folgender Methode dargestellt:

Es wurden 5 gr salzsaures Hydroxylamin in 10 gr Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 3 gr Natriumhydroxyd in wenig Wasser gegeben. Diese Lösung wurde mit 6 gr Aceton vermischt; das Gemisch blieb unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen. Sobald es auf Fehling-

sche Lösung nicht mehr reducirend einwirkte, wurde mit Äther ausgeschüttelt, aus welchem sich das Acetoxim abschied.

7,5 gr Acetoxim wurden in wasserfreiem Äther gelöst und 6 gr Thionylchlorid tropfenweise hinzugegeben. Nach jedem unter Zischen aufgenommenen Tropfen schieden sich nadelförmige Krystalle ab. Diese, durch Filtriren von der ätherischen Lösung getrennt, waren ausserordentlich hygroskopisch, stimmten in diesen Eigenschaften und in dem Schmelzpunkte 98 101° mit salzsaurem Acetoxim überein. Dasselbe ist, wie in den Berichten der deutschen chem. Ges. B 16 171 angegeben, zuerst von Janny durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Acetoxims erhalten worden.

Der Äther der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit wurde im Exsiccator abgesogen. Es hinterblieb ein stark nach SO_2 riechendes, gelbliches Öl, von dem sofort etwas in ein Röhrchen eingeschlossen und zur Schwefelbestimmung verwandt wurde. Bei Verminderung des Druckes im Exsiccator auf etwa 50 mm zersetzte sich das Öl plötzlich zu SO_2 und einem blasigen pechartigen Körper.

Die Schwefelbestimmung dieses Öles ergab folgendes Resultat:

0,2066 gr Substanz gaben 0,1972 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0271 gr S = 12,92 % S.

Dieses Öl ist vielleicht eine Art Ester der schwefligen Säure von der Zusammensetzung

$$SO\begin{matrix}O-N=C(CH_3)_2\\ O-N=C(CH_3)_2.\end{matrix}$$

welcher dem Essigester des Acetoxims analog ist.

Der Bildungsprocess desselben wäre demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2C(CH_3)_2{=}NOH + SOCl_2 = 2HCl + C(CH_3)_2{=}NO - SO\,NO{=}C(CH_3)_2.$$

Der Mindergehalt von 4 % Schwefel, die oben angeführte Verbindung würde 16,66 % S verlangen, ist wohl auf die Abgabe von SO_2 schon an feuchter Luft zurückzuführen.

Eine zweite Analyse von dem Öl, das bei gewöhnlichem Druck dadurch von Äther befreit wurde, dass ein erst durch zwei Waschflaschen mit H_2SO_4 und dann durch ein Kölbchen mit P_2O_5 geleiteter und getrockneter Luftstrom hindurchgesogen wurde, ergab einen Procentgehalt von 14,37 % S.

III. Thionylchlorid und Acetophenon.

Giebt man zu 1 Moleküle Acetophenon 1 Moleküle $SOCl_2$ innerhalb 48 Stunden hinzu, wobei unter Salzsäureentwicklung heftige Reaktion eintritt und das Gemisch eine schöne, grüne Färbung annimmt, so resultirt eine syrupartige Masse. Dieselbe wurde mit Petroäther, worin sie unlöslich ist, zur Entfernung des überschüssigen Acetophenons geschüttelt, mehrmals in Äther gelöst und mit Petroläther wieder gefällt. Dieselbe verlor jedoch dadurch nichts von ihrer zähen Consistenz, liess sich auch nicht destilliren, weshalb von einer Untersuchung abgesehen wurde.

Wurde dieses Öl in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig versetzt, so trat Erwärmung ein, und es fiel nach mehr-

tägigem Stehenlassen auf Zusatz von Wasser ein gelbes Pulver aus, das analysirt folgende Zusammensetzung zeigte:

S-Bestimmung:

0,07765 gr Substanz gaben 0,0791 gr $BaSO_4$ entsprechend 13,52 % S.

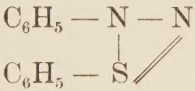
N-Bestimmung:

0,1478 gr Subztanz gaben bei 16° und 763" Druck 19,3 Vol. Stickstoff = 16,64 % N.

C-H-Bestimmung:

0,1728 gr Substanz gaben 0,4433 gr CO_2 = 68,38 % C und 0,0766 gr H_2O = 4,92 % H.

Diese Zahlen würden einer Verbindung von der Zusammensetzung:



entsprechen.

Körper von sicher bestimmbarer Constitution sind also bei der Einwirkung von $SOCl_2$ auf Ketone nicht erhalten worden.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Michaelis für die vielfache Anregung und freundliche Unterstützung bei vorstehender Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.